

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



AF-2

#5

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08J 5/18, C08L 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/04600 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. März 1994 (03.03.94)
--	----	--

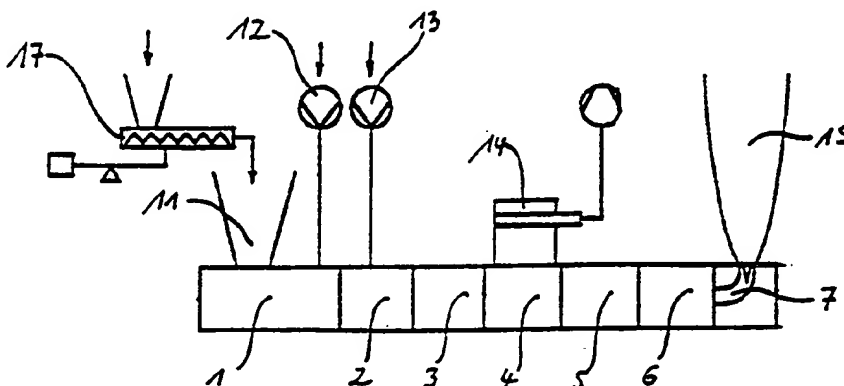
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02270</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1993 (24.08.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 28 016.8 24. August 1992 (24.08.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH &amp; CO. FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGS KG [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LÖRCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). POMMERANZ, Winfried [DE/DE]; Ernteweg 8, D-32130 Enger (DE). HEUER, Joachim [DE/DE]; Mergelkamp 47, D-47559 Kranenburg (DE). KLENKE, Kurt [DE/DE]; Stechbahn 63, D-47533 Kleeve (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Koppelweg 13, D-46446 Emmerich (DE).</p>	<p>(74) Anwalt: VOSSIUS &amp; PARTNER; Postfach 86 07 67, D-81634 München (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
--	--

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BIODEGRADABLE FILMS FROM VEGETABLE RAW MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN FOLIEN AUS PFLANZLICHEN ROHSTOFFEN

(57) Abstract

A process is disclosed for continuously producing in a single stage biodegradable films from vegetable raw materials in the form of carbohydrates. Modification and plastification of the vegetable raw material, as well as film production, are carried out without interruption in a single processing stage. The advantages of the invention lie in the low shearing strain to which the starch molecules are subjected, thus in improved use properties of the film, as well as in a time-, energy- and space-saving economical production.



(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von biologisch abbaubaren Folien aus pflanzlichen Rohstoffen in Form von Kohlenhydraten zur Verfügung gestellt, das kontinuierlich und einstufig ist und wobei die Modifizierung und Plastifizierung des pflanzlichen Rohstoffs sowie die Folienherstellung ohne Unterbrechung in einer Verfahrensstufe erfolgen. Die Vorteile der Erfindung liegen in der geringen Scherbelastung der Stärkemoleküle und damit in verbesserten Gebrauchseigenschaften der Folien sowie in einer kostengünstigen, zeit-, energie- und platzsparenden Fertigung.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zum Herstellen von biologisch abbaubaren Folien  
aus pflanzlichen Rohstoffen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von biologisch abbaubaren Folien aus pflanzlichen Rohstoffen. Solche Verfahren gewinnen bei der Herstellung von z.B. umweltverträglichen Verpackungsmaterialien immer mehr an Bedeutung. Das Ziel ist es dabei, Folien mit hinreichender Festigkeit zu erzeugen, die sich leicht wieder in ihre ursprünglichen, natürlichen Bestandteile auflösen bzw. zersetzen lassen.

Bekannt sind schon Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Granulaten unter Mitverwendung von Stärken (US-A-4 133 784, US-A-4 021 388, DE-A-23 22 440). Diese Granulate werden dann in einem zweiten Arbeitsgang zu Folien verarbeitet. Dabei dient die Stärke als Füllstoff in synthetischen Polymeren. Weiterhin sind auch Verfahren zur Herstellung und Modifizierung von destruktuierter, thermoplastischer Stärke bekannt (EP-A-378646, EP-A-397819).

Die WO 90/05161 A1 zeigt eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Dabei werden einem Stärkerohstoff ein Zuschlagsstoff und gegebenenfalls verschiedene weitere Additive zugefügt, um die Schmelztemperatur der Stärke auf einen Wert zu senken, der unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt. Damit soll die Struktur der Stärkeschmelze zur Erreichung einer einfacheren Prozeßführung bei der Herstellung von thermoplastischer Stärke und deren Weiterverarbeitung verbessert werden.

In der EP-A1-0474095 wird ein Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Gebrauchsgegenständen, wie Tellern,

Bechern, Karton usw., offenbart, wobei als Ausgangsmaterial ein pflanzlicher Rohstoff, wie Stärke, eingesetzt wird. Dieser wird mit Additiven versehen, plastifiziert und in einem ersten Extruder in ein Zwischenprodukt als Strang oder Granulat umgewandelt. Dieses Zwischenprodukt wird danach in einem zweiten Extruder in den gewünschten Gebrauchsgegenstand geformt.

Ähnlich erfolgt die heute übliche Folienherstellung aus pflanzlichen Rohstoffen in zwei, voneinander völlig getrennten Verfahrensschritten. Die im Extrusionsverfahren destrukturierte und plastifizierte Schmelze eines Biopolymeren wird zum Ende des ersten Verfahrensschrittes abgekühlt, unter hohem Druck durch eine Düse gepreßt und granuliert. Das Abkühlen der Schmelze ist erforderlich, um ein Aufschäumen des Biopolymeren zu verhindern. Die hierbei auftretende hohe Scherbelastung bewirkt eine Schädigung der molekularen Struktur der Stärke unter Abspaltung verschiedener Molekülfragmente. Die Polymerketten der Stärke werden verkürzt und das Molekulargewicht wird verringert. Das hergestellte Stärkegranulat wird anschließend in einem erneuten Extrusionsverfahren unter ähnlichen Bedingungen zur Folie verarbeitet. Hierbei erfolgt erneut ein Abbau des Biopolymeren unter Molekulargewichtsverringering und Kettenverkürzung. Die zweifache Schädigung der molekularen Struktur, insbesondere die Verkürzung der Amyloseketten, bewirkt unmittelbar eine Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften (Reißfestigkeit, Dehnbarkeit usw.) der auf diesem Wege hergestellten Folien. Außerdem ist die zweifache Extrusion zeit-, energie- und kostenaufwendig.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zum Herstellen von biologisch abbaubaren Folien aus pflanzlichen Rohstoffen zur Verfügung zu stellen, wobei die Nachteile im Stand der Technik vermieden, die Qualität der erzeugten Folien verbessert und z.B. eine hohe Reißfestigkeit und Dehnbarkeit erreicht werden.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst.

Bei der Lösung geht die Erfindung von dem Grundgedanken aus, die pflanzlichen Rohstoffe z.B. in Form von Kohlenhydraten in einem kontinuierlichen und einstufigen Verfahren ohne Zwischenprodukte und Unterbrechungen gegebenenfalls zu desintegrieren und zu modifizieren, zu plastifizieren sowie zu komprimieren und in eine Folie auszuformen; eine geeignete Konfiguration einer Schneckenvorrichtung, die das Material für die Folien transportiert, und ein geeignetes Temperaturregime gewährleisten eine schonende Verarbeitung der Biopolymeren.

Die pflanzlichen Rohstoffe können Kohlenhydrate beinhalten, z.B. ein Mehl oder eine native Stärke in natürlicher oder Hybridform, die beispielsweise der Kartoffel, dem Manjok, der Erbse, der Bohne, dem Mais, dem wachsigem Mais, dem Mais mit hohem Amylosegehalt, dem Getreide, wie Weizen und Fraktionen, die hieraus hergestellt sein können, der Gerste oder dem Sorghum entstammen, ein Stärkederivat, das aus einer auf physikalischem und/oder chemischem Weg modifizierten Stärke besteht, ein Cellulosederivat, ein Pflanzengummi (Kohlenhydratpolymere) eine Hemicellulose, ein Polysaccharid oder ein Hydrokolloid, oder ein Gemisch aus einem oder mehreren dieser Rohstoffe.

Die Erfindung hat folgende Vorteile.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermindert die Scherbelastung, die Fragmentierung und den Molekulargewichtsverlust der Biopolymere. Es ergibt sich eine erhebliche Vereinfachung des Herstellungsprozesses, weil Reaktionsextruder und Folienerzeugung eine verfahrenstechnische Einheit bildet. Das Problem der Lagerung von hygroskopischen Pellets im Aluminiumverbund unter Vakuum entfällt. Die Compoundierung und

die Folienerzeugung erfolgen in einem Produktionsschritt. Die Produktion ist kostengünstiger, da die Verpackung und der Transport von Pellets entfallen und geringere Personal- und Anlagekosten auftreten. Außerdem kann Energie für den Transport und das Aufschmelzen der Pellets eingespart werden. Die erzeugten Folien weisen gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Gebrauchseigenschaften auf.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1a eine Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Fertigungsstrecke für geblasene Folien,
- Fig. 1b eine Draufsicht auf die erfindungsgemäße Fertigungsstrecke gemäß Fig. 1a,
- Fig. 2a eine Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Fertigungsstrecke für Flachfolien,
- Fig. 2b eine Draufsicht auf die erfindungsgemäße Fertigungsstrecke gemäß Fig. 2a,
- Fig. 3a eine erfindungsgemäße Ausführungsform des Endes einer Schneckenvorrichtung mit einer Doppelringdüse,
- Fig. 3b eine erfindungsgemäße Ausführungsform des Endes einer Schneckenvorrichtung mit einer Ringdüse, und
- Fig. 3c eine erfindungsgemäße Ausführungsform des Endes einer Schneckenvorrichtung mit einer Flachdüse.

Die Figuren 1a und 1b zeigen eine erfindungsgemäße Fertigungsstrecke für geblasene Folien in zwei Ansichten. Dargestellt sind die einzelnen Fertigungszonen 1 bis 6 und eine Düse 7, die untereinander durch eine Schneckenvorrichtung (nicht dargestellt), die das Material für die Folie transportiert und durchmischt bzw. knetet, verbunden sind. Eine Mischung aus festen pflanzlichen Rohstoffen und gegebenenfalls Additiven wird durch die Dosiereinrichtung 17 (nur in Fig. 1a dargestellt) dosiert und über den ersten Einlaß 11 der ersten Zone 1 zugeführt. Gleichzeitig können über den



zweiten Einlaß 12 flüssige Additive zugeführt werden. Die Additive können Emulgatoren, Plastifizierungsmittel, Konservierungsmittel und Wasser sein. In der Zone 2 wird die Mischung erhitzt und geknetet, und es können flüssige Additive über einen dritten Einlaß 13 zugeführt werden. In einer dritten Zone 3 erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung und eine Reaktion des pflanzlichen Rohstoffs mit den Additiven, wobei eine Schmelze entsteht. In einer vierten Zone 4 wird die Schmelze durch eine Vakuumeinrichtung 14 evakuiert, wobei Wasser aus der Schmelze verdampft und die Schmelze dadurch abgekühlt wird. Eine weitere Abkühlung der Schmelze erfolgt in einer fünften Zone 5. In einer sechsten Zone 6 wird die Schmelze komprimiert, um einen Düsendruck aufzubauen, und schließlich durch eine Ringdüse 7 zu einer Folie 15 verblasen. Eine ähnliche Fertigungsstrecke wird in den Figuren 2a und 2b dargestellt (Dosiereinrichtung 17 ist nur in Fig. 2a dargestellt). Der Unterschied zu den Figuren 1a und 1b besteht darin, daß mittels einer Flachdüse 9 eine Flachfolie 16 ausgeformt wird.

Fig. 3a zeigt eine erfindungsgemäße Ausführungsform, bei der eine geblasene Folie 15 mittels einer Doppelringdüse 8 erzeugt wird. Hinter einer Doppelschnecke 10 sind für den Transport der Schmelze zur Düse 8 zwei Einzelschnecken 19 angeordnet.

In Fig. 3b wird eine geblasene Folie 15 durch eine Ringdüse 7 erzeugt. Diese wird durch eine Zahnradpumpe 18, die hinter der Doppelschnecke 10 angeordnet ist, mit der Schmelze beliefert.

In einer Ausführungsform mit einer Flachdüse 9 zur Erzeugung einer Flachfolie 16 gemäß Fig. 3c führt die Doppelschnecke 10 die Schmelze unmittelbar an die Düse 9 heran.

Die Schneckenvorrichtung 10 ist vorzugsweise als Doppelschnecke ausgebildet und weist in den einzelnen Zonen 1 bis

6 bevorzugt folgende Konfigurationen auf: Rechtsgängig in Zonen 1 und 2; gegebenenfalls mehrfach abwechselnd rechts- und linksgängig in Zone 3; steil rechtsgängig in den Zonen 4 und 5; und flach rechtsgängig in Zone 6. Diese unterschiedlichen Konfigurationen bewirken eine angepaßte unterschiedliche Transportgeschwindigkeit, Knetung und Durchmischung in den einzelnen Zonen und somit die gewünschte, schonende Behandlung der Biopolymeren.

Die Zonen 1 bis 6 und die Düsen 7, 8 oder 9 haben eine angepaßte Temperaturverteilung. Ein bevorzugtes Temperaturregime ist: Zone 1: 50°C, Zone 2: 80-100°C, Zone 3: 120-160°C, Zone 4: 120-160°C, Zone 5: 80 bis 120°C, Zone 6: 40-60°C und an den Düsen 7, 8 oder 9: 50 bis 70°C.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Verwendet wurde eine Zweiwellenschneckenmaschine (ZSK 40) der Firma Werner und Pfleiderer.

#### Beispiel 1

Eine Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt.

##### Feststoffe:

Kartoffelstärke	99 %
Emulgator	<u>1 %</u>
	100 %

##### Flüssige Additive:

Wasser	14 %
Glycerin	<u>86 %</u>
	100 %

Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	75 %
Flüssigkeit	25 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	80°C
Zone	3:	120°C
Zone	4:	120°C
Zone	5:	80°C
Zone	6:	60°C
Düse:		60°C

Drehzahl:	170 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	30 %
Druck:	80 bar
Aufblasverhältnis:	1:4

Es wurde eine transparente Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	35 µm
Reißfestigkeit längs:	12,1 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	11,8 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	15 Minuten
---	------------

**Beispiel 2**

Eine Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt.

Feststoffe:

Kartoffelstärke	99 %
Emulgator	<u>1 %</u>
	100 %

Flüssige Additive:

Wasser	20 %
Glycerin	<u>80 %</u>
	100 %

Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	75 %
Flüssigkeit	25 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	80°C
Zone	3:	140°C
Zone	4:	140°C
Zone	5:	100°C
Zone	6:	60°C
Düse:		60°C

Drehzahl:	170 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	20 %
Druck:	60 bar
Aufblasverhältnis:	1:4

Es wurde eine transparente Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	30 µm
Reißfestigkeit längs:	10,2 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	9,4 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	11 Minuten
---	------------

## Beispiel 3

Eine Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt:

Feststoffe:

Kartoffelstärke	99 %
Emulgator	<u>1 %</u>
	100 %

Flüssige Additive:

Wasser	10 %
Glycerin	<u>90 %</u>
	100 %

Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	75 %
Flüssigkeit	25 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	80°C
Zone	3:	160°C
Zone	4:	160°C
Zone	5:	120°C
Zone	6:	60°C
Düse:		60°C

Drehzahl:	230 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	15 %
Druck:	52 bar
Aufblasverhältnis:	1:4

Es wurde eine transparente Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	33 $\mu\text{m}$
Reißfestigkeit längs:	9,4 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	8,2 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	8 Minuten
---	-----------

#### Beispiel 4

Eine Feststoffmischung aus Maisstärke und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt.

##### Feststoffe:

Maisstärke	98 %
Emulgator	<u>2 %</u>
	100 %

##### Flüssige Additive:

Wasser	14 %
Glycerin	<u>86 %</u>
	100 %

##### Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	70 %
Flüssigkeit	30 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	80°C
Zone	3:	140°C
Zone	4:	140°C
Zone	5:	100°C
Zone	6:	60°C
Düse:		60°C

Drehzahl:	200 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	18 %
Druck:	45 bar
Aufblasverhältnis:	1:3

Es wurde eine opake Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	42 µm
Reißfestigkeit längs:	8,2 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	6,8 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	24 Minuten
---	------------

**Beispiel 5**

Eine Feststoffmischung aus Weizenmehl und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt.

Feststoffe:

Weizenmehl Typ 405	98 %
Emulgator	<u>2 %</u>
	100 %

Flüssige Additive:

Wasser	25 %
Glycerin	<u>75 %</u>
	100 %

Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	70 %
Flüssigkeit	30 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	80°C
Zone	3:	140°C
Zone	4:	140°C
Zone	5:	100°C
Zone	6:	60°C
Düse:		60°C

Drehzahl: 200 min<sup>-1</sup>

Drehmoment: 20 %

Druck: 55 bar

Das Material wurde über eine Flachschrützduße ausgeformt und zu einer Folie ausgewalzt.

Es wurde eine opake Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	94 µm
Reißfestigkeit längs:	9,6 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	9,0 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie  
in 100 g Wasser bei 20°C: 64 Minuten



**Beispiel 6**

Eine Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und einem Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt. Am Ende der Zweiwellenzone wurde das Material über eine Zahnradpumpe zu einer Ringdüse befördert.

**Feststoffe:**

Kartoffelstärke	99 %
Emulgator	<u>1 %</u>
	100 %

**Flüssige Additive:**

Wasser	14 %
Glycerin	<u>86 %</u>
	100 %

**Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:**

Feststoffe	80 %
Flüssigkeit	20 %

**Temperaturprofil:**

Zone	1:	50°C
Zone	2:	100°C
Zone	3:	140°C
Zone	4:	140°C
Zone	5:	80°C
Zone	6:	40°C
Düse:		50°C

Drehzahl:	200 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	62 %
Druck Pumpeneingang:	80 bar
Druck Pumpenausgang:	210 bar
Aufblasverhältnis:	1:4

Es wurde eine transparente Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	29 $\mu\text{m}$
Reißfestigkeit längs:	14,1 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	12,6 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	10 Minuten
---	------------

#### Beispiel 7

Eine Feststoffmischung aus Kartoffelstärke und einen Emulgator (Mono-Diglycerid) sowie die flüssigen Komponenten Wasser und Glycerin wurden kontinuierlich der Zweiwellenschneckenmaschine zugeführt. Am Ende der Zweiwellenzone wurde das Material auf zwei Einfachschnecken übergeben und von da zu einer Doppelringdüse 8 befördert. In dieser wurden aus den beiden Produktströmen zwei konzentrische Schläuche geformt, die so erhaltenen Schläuche sofort aufeinander laminiert und gemeinsam zu einer Folie geblasen.

#### Feststoffe:

Kartoffelstärke	99 %
Emulgator	<u>1 %</u>
	100 %

#### Flüssige Additive:

Wasser	20 %
Glycerin	<u>80 %</u>
	100 %

#### Mischungsverhältnis im Verfahrensteil:

Feststoffe	75 %
Flüssigkeit	25 %

Temperaturprofil:

Zone	1:	50°C
Zone	2:	100°C
Zone	3:	120°C
Zone	4:	120°C
Zone	5:	80°C
Zone	6:	60°C
Düse:		70°C

Drehzahl:	160 min <sup>-1</sup>
Drehmoment:	44 %
Druck:	50 bar
Aufblasverhältnis:	1:4

Es wurde eine transparente Folie mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Folienstärke:	38 µm
Reißfestigkeit längs:	11,4 N/mm <sup>2</sup>
Reißfestigkeit quer:	9,4 N/mm <sup>2</sup>

Dauer der Auflösung von 10 g Folie in 100 g Wasser bei 20°C:	31 Minuten
---	------------

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen von biologisch abbaubaren Folien aus pflanzlichen Rohstoffen, vorzugsweise in Form von Kohlenhydraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Plastifizierung des pflanzlichen Rohstoffs und die anschließende Folienherstellung kontinuierlich und einstufig erfolgen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des Verfahrens eine Modifizierung und/oder Desintegrierung des Rohstoffs erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pflanzliche Rohstoff ein Mehl oder eine native Stärke in natürlicher oder Hybridform, die beispielsweise der Kartoffel, dem Maniok, der Erbse, der Bohne, dem Mais, dem wachsigem Mais, dem Mais mit hohem Amylosegehalt, dem Getreide, wie Weizen und Fraktionen, die hieraus hergestellt sein können, der Gerste oder dem Sorghum entstammen, ein Stärkederivat, das aus einer auf physikalischem und/oder chemischem Weg modifizierten Stärke besteht, ein Cellulosederivat, ein Pflanzengummi, eine Hemicellulose, ein Polysaccharid oder ein Hydrokolloid ist oder ein Gemisch aus einen oder mehreren dieser Rohstoffe ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 mit den Schritten:
  - a) kontinuierliches Zuführen von dosierten pflanzlichen Rohstoffen und gegebenenfalls festen Additiven durch einen ersten Einlaß (11) sowie gegebenenfalls von flüssigen Additiven durch einen zweiten Einlaß (12) in einer ersten Zone (1) und Durchmischen,
  - b) gegebenenfalls kontinuierliches Zuführen von flüssigen Additiven durch einen dritten Einlaß (13) und

- Erhitzen und Kneten der Mischung in einer zweiten Zone (2),
- c) Erhitzen und Reaktion der pflanzlichen Rohstoffe mit den gegebenenfalls zugegebenen Additiven in einer dritten Zone (3) zur Ausbildung einer Schmelze,
  - d) Evakuieren der Schmelze durch eine Vakuumeinrichtung (14) in einer vierten Zone (4), wobei Wasser aus der Schmelze verdampft und abgesaugt und die Schmelze dadurch abgekühlt wird,
  - e) weiteres Abkühlen der Schmelze in einer fünften Zone (5)
  - f) Komprimieren der Schmelze in einer sechsten Zone (6),
  - g) Extrudieren der Schmelze durch eine Düse (7; 8; 9), um eine Folie (15; 16) auszubilden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Transport der Mischung bzw. der Schmelze, das Durchmischen und das Komprimieren in der ersten bis sechsten Zone (1 bis 6) mittels einer Schneckenvorrichtung (10) in Abhängigkeit von der Konfiguration der Schneckenelemente in den jeweiligen Zonen (1 bis 6) und der Schneckendrehzahl erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten bis sechsten Zone (1 bis 6) die Temperatur selektiv einstellbar ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse eine Ringdüse (7) ist und eine geblasene Folie (15) geformt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse eine Doppelringdüse (8) ist und eine geblasene Folie (15) geformt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse eine Flachschrützdüse (9) ist und eine Flachfolie (16) geformt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem ersten Einlaß (11) eine Dosiereinrichtung (17) für die pflanzlichen Rohstoffe und die Additive angeordnet ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Schneckenvorrichtung (10) und der Düse (7, 8, 9) eine Zahnradpumpe (18) oder mindestens eine Einfachschnecke (19) angeordnet ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckenvorrichtung (10) eine Zweiwellenschneckenmaschine ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zweiwellenschneckenmaschine (10) folgende Konfiguration aufweist:
  - a) in der ersten und zweiten Zone (1 bzw. 2) rechtsgängig,
  - b) in der dritten Zone (3) einfach oder mehrfach abwechselnd rechts- und linksgängig,
  - c) in der vierten und der fünften Zone (4 bzw. 5) steil rechtsgängig und
  - d) in der sechsten Zone (6) flach rechtsgängig.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das folgende Temperaturregime gefahren wird: erste Zone (1): 10 bis 80°C, vorzugsweise 50°C;

zweite Zone (2): 10 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 100°C; dritte Zone (3): 70 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C; vierte Zone (4): 70 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C; fünfte Zone (5): 70 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 120°C; sechste Zone (6): 40 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 60°C; an der Düse (7; 8; 9): 40 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 70°C.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien in der Trockenmasse 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.-% Kohlenhydrate enthalten.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als ein Additiv Glycerin-Monostearat als Emulgator, vorzugsweise in der ersten Zone (1), zugeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als ein Additiv Glycerin als Plastifizierungsmittel vorzugsweise in der zweiten Zone (2) zugeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als ein Additiv Wasser als Lösungsmittel, vorzugsweise in der zweiten Zone (2) zugeführt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als ein Additiv Kaliumsorbat als Konservierungsmittel, vorzugsweise in der ersten Zone (1) zugeführt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien (15; 16) in der Trockenmasse 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% Glycerin-monostearat, 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10

bis 28 Gew.-% Glycerin; und 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% Kaliumsorbat enthalten.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien (15; 16) 0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Wasser enthalten.

22. Folie aus pflanzlichen Rohstoffen, herstellbar durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21.



1/3

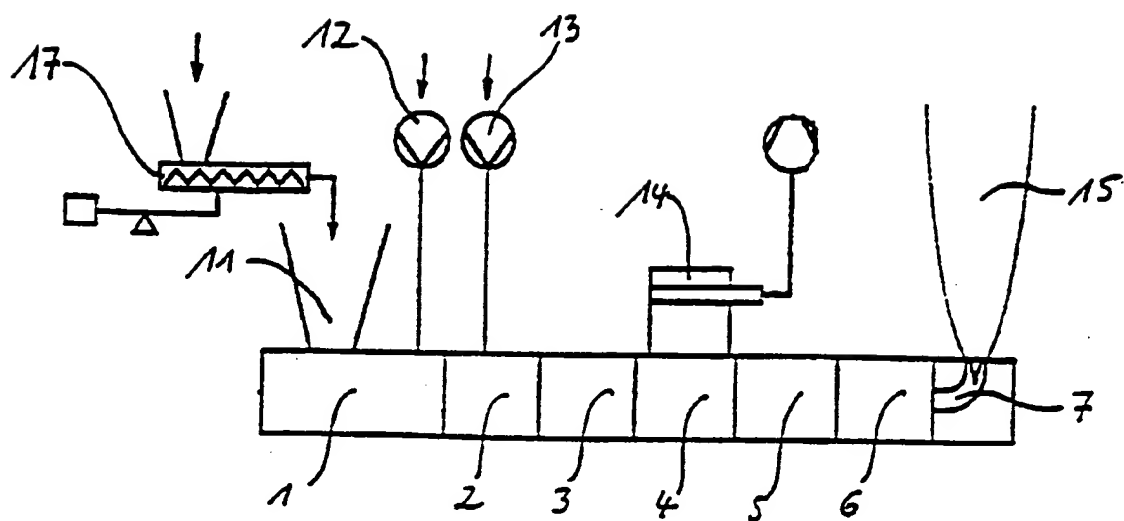


Fig. 1 a

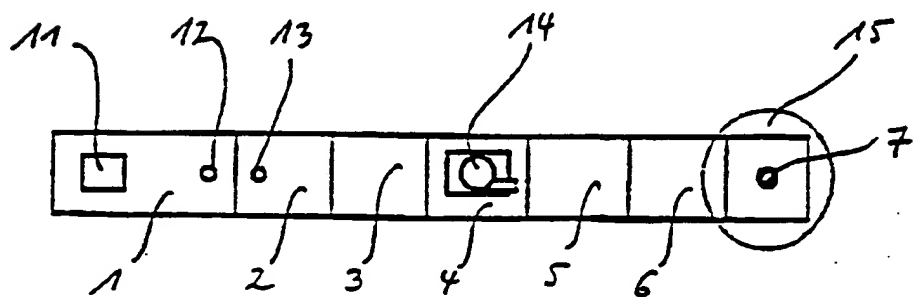


Fig. 1 b

2/3

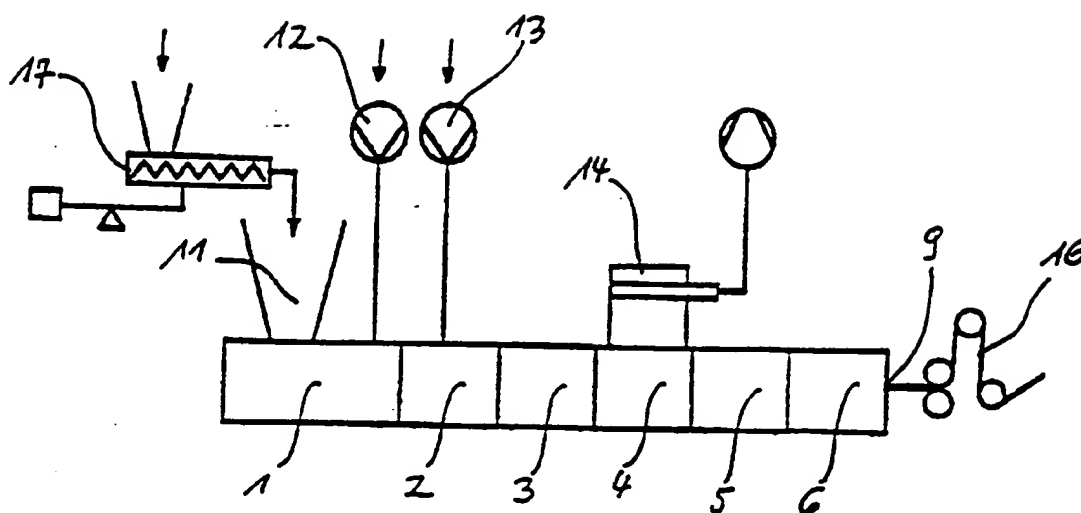


Fig. 2 a

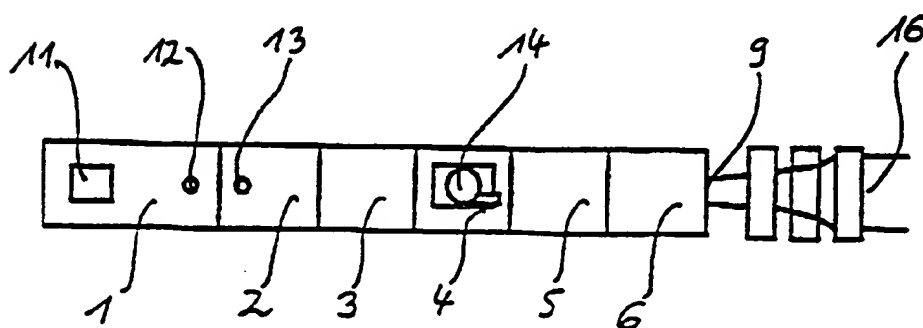


Fig. 2 b

Fig. 3 a

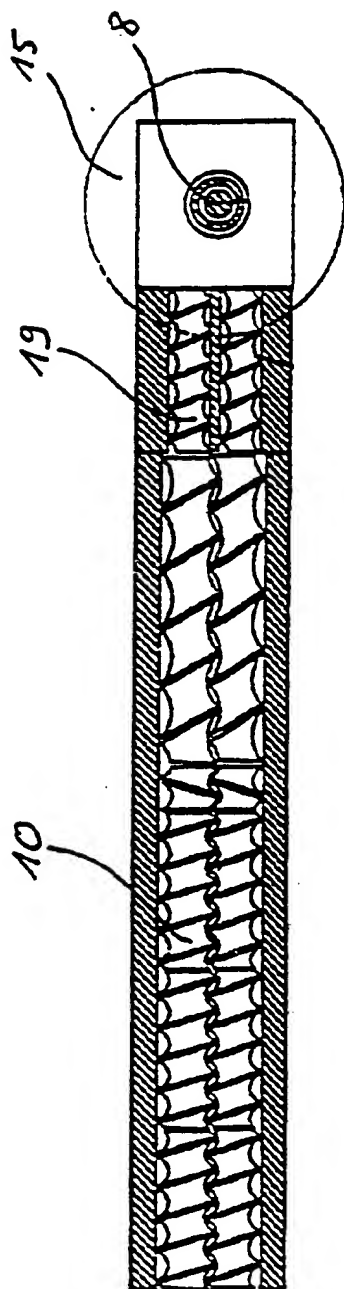


Fig. 3 b

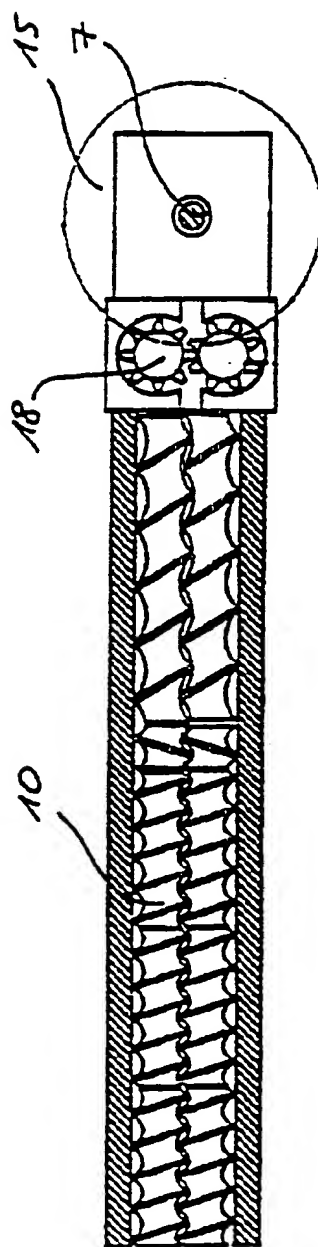
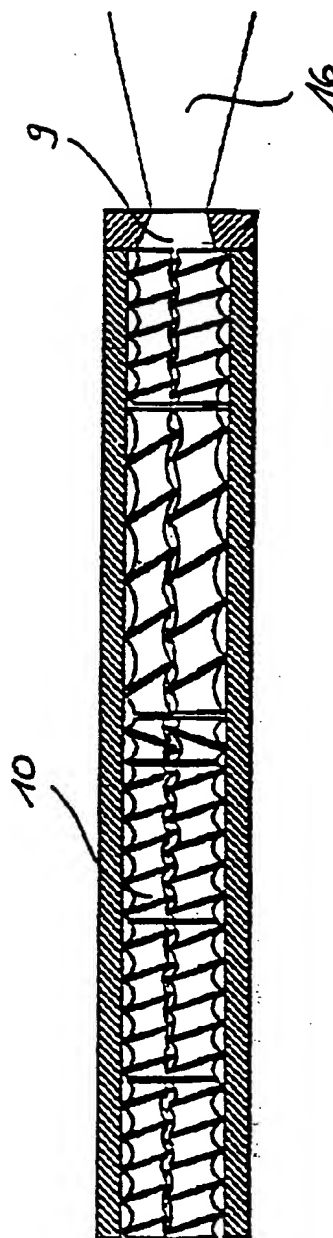


Fig. 3 c



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02270

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 J 5/18, C 08 L 3/00  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 J, C 08 L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA, EDOC, CLAIMS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P,X	WO, A2, 93 06013 (AUNG, DAVID) 1 April 1993 (01.04.93), page 12, line 25 - line 29, claim 16, tables III, IV	1-22
P,X	EP, A2, 0516030 (EMS-INVENTA AG), 2 December 1992 (02.12.92)	1-22
A	EP, A1, 0474095 (19920311), 11 March 1992 (11.03.92)	1-22
A	GB, A, 2208651 (WARNER-LAMBERT COMPANY), 12 April 1989 (12.04.89)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document not published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 1993 (13.12.93)

Date of mailing of the international search report

13 January 1994 (13.01.94)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office

Authorized officer:

Facsimile No:

Telephone No:

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

SP-11064

International application No.

16/10/93

PCT/EP 93/02270

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A2-	9306013	01/04/93	AU-A-	2578192	27/04/93
EP-A2-	0516030	02/12/92	AU-A-	1715592	17/12/92
			DE-A-	4117628	17/12/92
			JP-A-	5200822	10/08/93
EP-A1-	0474095	11/03/92	CH-A-	680925	15/12/92
GB-A-	2208651	12/04/89	AU-B-	602110	27/09/90
			AU-A-	2068188	23/02/89
			EP-A-	0304401	22/02/89
			JP-A-	1097615	17/04/89
			SU-A-	1612999	07/12/90

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C08J 5/18, C08L 3/00

Nach der Internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C08J, C08L

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CA, EDOC, CLAIMS

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO, A2, 9306013 (AUNG, DAVID), 1 April 1993 (01.04.93), Seite 12, Zeile 25 - Zeile 29, Anspruch 16, Tabellen III, IV	1-22
	--	
P,X	EP, A2, 0516030 (EMS-INVENTA AG), 2 Dezember 1992 (02.12.92)	1-22
	--	
A	EP, A1, 0474095 (19920311), 11 März 1992 (11.03.92)	1-22
	--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist.

\*B\* Literar. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Solare Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann selbstlegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13 Dezember 1993

13. 01. 94

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Beauftragter



Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentkan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-1040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-1016

SOFIA NIKOLOPOULOU

## C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB, A, 2208651 (WARNER-LAMBERT COMPANY), 12 April 1989 (12.04.89)  -- -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

SA 79064

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
16/10/93

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 93/02270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A2-	9306013	01/04/93	AU-A-	2578192	27/04/93
EP-A2-	0516030	02/12/92	AU-A-	1715592	17/12/92
			DE-A-	4117628	17/12/92
			JP-A-	5200822	10/08/93
EP-A1-	0474095	11/03/92	CH-A-	680925	15/12/92
GB-A-	2208651	12/04/89	AU-B-	602110	27/09/90
			AU-A-	2068188	23/02/89
			EP-A-	0304401	22/02/89
			JP-A-	1097615	17/04/89
			SU-A-	1612999	07/12/90